

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6:</b> <b>B01J 38/42, 38/44, 21/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 95/03887</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. Februar 1995 (09.02.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE94/00865 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. Juli 1994 (26.07.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 25 690.2      30. Juli 1993 (30.07.93)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Witzelsbacherplatz 2, D-80333 München 2 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HUMS, Erich [DE/DE]; Hochstrasse 12, D-91093 Heßdorf (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	

**(54) Title:** PROCESS AND INSTALLATION FOR RECOVERING CATALYST COMPONENTS

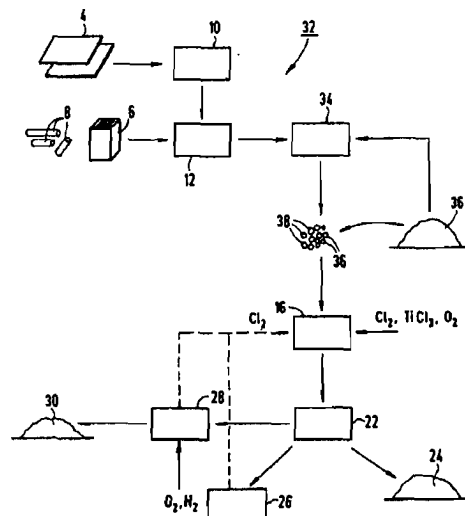
**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR RÜCKGEWINNUNG VON BESTANDTEILEN EINES KATALYSATORS

**(57) Abstract**

A process is disclosed for recovering components of a catalyst (4, 6, 8), in particular a spent DeNO<sub>x</sub> catalyst. The catalyst (4, 6, 8) is ground and the ground catalyst is then shaped into bodies (18) having a defined grain. Alternatively, the ground catalyst (4, 6, 8) is applied on a reducing agent (36) with a defined grain and hardened thereon. The thus produced bodies (18) or the thus modified reducing agents (38), and if required an additional reducing agent (20, 36), are then chlorinated in reducing conditions. Titanium tetrachloride TiCl<sub>4</sub> is then separated by distillation from the other chlorine and/or chlorine-oxygen compounds contained in the gas mixture produced during chlorination. The thus obtained titanium tetrachloride TiCl<sub>4</sub> is burned with oxygen O<sub>2</sub> or with oxygen O<sub>2</sub> and hydrogen H<sub>2</sub>. The thus recovered titanium dioxide pigment meets the specification of commercially available titanium dioxide pigments and may thus be used for producing new DeNO<sub>x</sub> catalysts. This process and the arrangement (2, 32) are in principle suitable for reusing the most different types of metal oxide catalysts that contain titanium dioxide as base material.

**(57) Zusammenfassung**

Zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines Katalysators (4, 6, 8), insbesondere eines verbrauchten DeNO<sub>x</sub>-Katalysators, ist erfindungsgemäß ein Verfahren vorgesehen, bei dem der Reihe nach der Katalysator (4, 6, 8) aufgemahlen wird und der aufgemahlene Katalysator zu Formkörpern (18) mit definierter Körnung verarbeitet wird. Alternativ ist vorgesehen, daß der aufgemahlene Katalysator (4, 6, 8) auf ein Reduktionsmittel (36) mit definierter Körnung aufgebracht und dort verfestigt wird. Danach werden die so hergestellten Formkörper (18) oder das so modifizierte Reduktionsmittel (38) und gegebenenfalls weiteres Reduktionsmittel (20, 36) unter reduzierenden Bedingungen chloriert. Titantetrachlorid TiCl<sub>4</sub> wird sodann von anderen Chlor- und/oder Chlor-Sauerstoff-Verbindungen, die in dem bei der Chlorierung entstandenen Gasgemisch enthalten sind, destillativ abgeschieden. Das so erhaltene Titantetrachlorid TiCl<sub>4</sub> wird mit Sauerstoff O<sub>2</sub> oder Sauerstoff O<sub>2</sub> und Wasserstoff H<sub>2</sub> verbrannt. Das auf diese Weise gewonnene Titandioxid-Pigment weist die Spezifikationen von handelsüblichem Titandioxid-Pigment auf und kann daher zur Fertigung neuer DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren verwendet werden. Das Verfahren und die Einrichtung (2, 32) sind prinzipiell zur Aufarbeitung verschiedenster Metalloxidkatalysatoren geeignet, die Titandioxid als Grundstoff enthalten.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Beschreibung

Verfahren und Einrichtung zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines Katalysators

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Einrichtung zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines Katalysators, der unter anderem Titandioxid  $\text{TiO}_2$  und einen oder mehrere der Bestandteile Wolframoxid  $\text{WO}_3$ , Molybdänoxid  $\text{MoO}_3$ ,  
10 Vanadinpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  und gegebenenfalls betriebsbedingte Verunreinigungen, wie z. B. Arsen, Eisen, Cadmium und andere Schwermetalle sowie deren Verbindungen, enthält. Das Verfahren und die Einrichtung eignen sich insbesondere zur Rückgewinnung von Bestandteilen von verbrauchten, deaktivierten  
15  $\text{DeNO}_x$ -Katalysatoren.

Bei der katalytischen Umsetzung von Stickoxiden, halogenierten Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen haben sich Katalysatoren bewährt, die Titandioxid und einen  
20 oder mehrere der Bestandteile Wolframoxid, Molybdänoxid und Vanadinpentoxid enthalten. Es ist eine Eigenart dieser Katalysatoren, daß die katalytische Aktivität mit zunehmender Betriebsdauer nachläßt. Dies kann beispielsweise durch die Ablagerung von Flugstäuben und der obengenannten Metalle sowie  
25 deren Verbindungen auf der katalytisch aktiven Katalysatoroberfläche bedingt sein. Verbrauchte Katalysatoren müssen daher unter besonderen Gesichtspunkten verwertet werden.

Zur Verwertung oder Beseitigung von verbrauchten Katalysatoren ist eine Reihe von derzeit unbefriedigenden Verfahren bekannt. Beispiele hierfür sind die direkte Lagerung verbrauchter Katalysatoren auf Sondermülldeponien, das Vermahlen und  
30 auslaugsichere Einschmelzen verbrauchter Katalysatoren in der Schlacke einer Schmelzkammerfeuerung (vergleiche DE-OS-  
35 38 41 219) sowie die Aufarbeitung von verbrauchten Katalysatoren auf naßchemischem Weg. Bei dem letztgenannten Verfahren liegen die einzelnen Komponenten des Katalysators zwar quan-

titativ vor, sie können jedoch bei der Ausfällung nicht hinreichend sauber voneinander getrennt werden (vergleiche DE-OS 39 03 590).

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Einrichtung zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines Katalysators, insbesondere eines DeNO<sub>x</sub>-Katalysators, anzugeben, bei dem die Bestandteile des Katalysators, zumindest aber das Titandioxid TiO<sub>2</sub>, mit hoher Reinheit zurückgewonnen  
10 werden. Diese Reinheit soll der Reinheit der ursprünglichen Ausgangsbestandteile qualitativ entsprechen, damit die zurückgewonnenen Bestandteile wieder als Rohstoffe einsetzbar sind.

15 Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß - der Reihe nach - das katalytische Material aufgemahlen und zu einem Pulver mit definiertem Korngrößenspektrum verarbeitet wird, das so erhaltene Pulver zusammen mit einem Reduktionsmittel unter reduzierenden Bedingungen  
20 chloriert wird, Titan-tetrachlorid TiCl<sub>4</sub> von anderen Chlor- und/oder Chlor-Sauerstoff-Verbindungen, die in dem bei der Chlorierung entstandenen Gasgemisch enthalten sind, destillativ abgeschieden wird, und das so erhaltene Titan-tetrachlorid TiCl<sub>4</sub> mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Wasserstoff  
25 verbrannt wird.

Ebenso wird diese Aufgabe bezüglich des Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß - der Reihe nach - das katalytische Material aufgemahlen wird, das aufgemahlene, katalytische Material auf ein Reduktionsmittel mit definiertem Korngrößenspektrum aufgebracht und dort verfestigt wird, das so modifizierte Reduktionsmittel und gegebenenfalls weiteres Reduktionsmittel unter reduzierenden Bedingungen chloriert  
30 wird, Titan-tetrachlorid TiCl<sub>4</sub> von anderen Chlor- und/oder Chlor-Sauerstoff-Verbindungen, die in dem bei der Chlorierung entstandenen Gasgemisch enthalten sind, destillativ abgeschieden wird, und das so erhaltene Titan-tetrachlorid TiCl<sub>4</sub>  
35

mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Wasserstoff verbrannt wird.

Bezüglich der Einrichtung wird diese Aufgabe erfindungsgemäß  
5 dadurch gelöst, daß der Reihe nach eine Mahlvorrichtung für  
das katalytische Material des aufzuarbeitenden Katalysators,  
eine Vorrichtung zur Herstellung eines Pulvers mit definier-  
tem Korngrößenspektrum aus dem gemahlene katalytischen Mate-  
10 rial, ein Chlorierungsreaktor für das Pulver und ein dem Pul-  
ver zugegebenes Reduktionsmittel, eine Trenn- und Reinigungs-  
stufe zur Abtrennung von Staub und zur fraktionierten Destil-  
lation des im Chlorierungsreaktor entstandenen Gasgemisches  
und eine Verbrennungsstufe für das aus dem Gasgemisch abge-  
schiedene Titan-tetrachlorid  $TiCl_4$  vorgesehen sind.

15 Ebenso wird diese Aufgabe bezüglich der Einrichtung erfin-  
dungsgemäß dadurch gelöst, daß der Reihe nach eine Mahlvor-  
richtung für das katalytische Material des aufzuarbeitenden  
Katalysators, eine Einrichtung zur Aufbringung des gemahle-  
20 nen, katalytischen Materials auf ein Reduktionsmittel mit de-  
finiertem Korngrößenspektrum, ein Chlorierungsreaktor für das  
mit dem katalytischen Material versehene Reduktionsmittel,  
eine Trenn- und Reinigungsstufe zur Abtrennung von Staub und  
zur fraktionierten Destillation des im Chlorierungsreaktor  
25 entstandenen Gasgemisches und eine Verbrennungsstufe für das  
aus dem Gasgemisch abgeschiedene Titan-tetrachlorid  $TiCl_4$  vor-  
gesehen sind.

Auf diese Weise ist es möglich, das katalytisch aktive Mate-  
30 rial des Katalysators nahezu quantitativ über den Chlorie-  
rungsprozeß in seine Bestandteile zu zerlegen und im besonde-  
ren das Titandioxid mit einer der Ausgangsspezifikation ent-  
sprechenden Qualität zurückzugewinnen. Die Aufbringung des  
gemahlene katalytischen Materials auf ein Reduktionsmittel  
35 hat den Vorteil, daß nicht das katalytische Material selbst,  
sondern ein geeignetes Reduktionsmittel auf definierte Abmes-  
sungen aufgemahlen werden muß, was aufgrund der nur sehr ge-

ringen Härte des katalytischen Materials verfahrenstechnisch erheblich einfacher zu realisieren ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es vorteilhaft, wenn  
5 als Reduktionsmittel Aktivkohle und/oder ein ascheärmer Koks verwendet wird, der einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise 150 bis 200  $\mu\text{m}$ , aufweist. Dieser feingemahlene Koks ist ein geeignetes Ausgangsmaterial für den Chlorierungsprozeß, weil auf diese Weise gewährlei-  
10 stet ist, daß es nur eine geringe Anzahl Teilchen gibt, die von der vorzugsweise gewählten mittleren Teilchengröße abweichen. Abweichungen der mittleren Korngröße wirken sich bei der Chlorierung insofern negativ aus, als sich feine Partikel verflüchtigen können, ohne reagiert zu haben, während grobe  
15 Partikel sedimentieren und den Chlorierungsreaktor verstopfen können. Ebenso kann auch das Pulver aus dem aufgemahlenden, katalytischen Material des Katalysators einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,1 bis 0,5 mm aufweisen.

20 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den übrigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen:

25 Figur 1 in schematischer Darstellung eine erste Einrichtung zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines  $\text{DeNO}_x$ -Katalysators; und  
Figur 2 in schematischer Darstellung eine zweite Einrichtung zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines  $\text{DeNO}_x$ -Katalysators.  
30

Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung eine erste Einrichtung 2, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Rückgewinnung von Bestandteilen verbrauchter  $\text{DeNO}_x$ -Katalysatoren arbeitet. Die verbrauchten  $\text{DeNO}_x$ -Katalysatoren liegen  
35 hierbei in Form von Plattenkatalysatoren 4, Wabenkatalysatoren 6 und/oder Katalysatorpellets 8 vor. Im Fall von Platten-

katalysatoren 4 werden diese einer Abscheidevorrichtung 10  
zugeführt, in der das katalytische Material von dem Trägerma-  
terial abgetrennt wird. Das abgetrennte katalytische Material  
wird dann einer Mahlvorrichtung 12 zugeführt. Dieser Mahlvor-  
richtung 12 werden die Wabenkatalysatoren 6 und/oder die Ka-  
talytorpellets 8 direkt zugeführt. In der Mahlvorrichtung  
wird das katalytische Material der Plattenkatalysatoren 4,  
der Wabenkatalysatoren 6 und der Katalysatorpellets 8 zu ei-  
nem feinen Pulver vermahlen, das eine mittlere Korngröße  
kleiner 50 µm aufweist. Dieses Pulver wird einer Vorrichtung  
14 zur Körnung zugeführt. In dieser Vorrichtung 14 wird das  
Pulver mit Bindemittelzusätzen B vermischt, pelletiert, ge-  
trocknet, gesiebt und gesichtet mit dem Ziel, ein Pulver 18  
mit einem mittleren Teilchendurchmesser vom im Ausführungs-  
beispiel etwa 150 µm herzustellen. Als Bindemittel eignen  
sich insbesondere organische Binder, die weitgehend rück-  
standslos verbrannt werden können.

Die Verfahrensschritte, die in der Vorrichtung 14 zur Körnung  
durchgeführt werden, sind relativ aufwendig, da das kataly-  
tisch aktive Material aufgrund seiner nur sehr geringen Härte  
relativ schwer zu einem Pulver 18 mit definiertem Korngrößen-  
spektrum formbar ist.

Bevor das auf diese Weise gefertigte Pulver 18 in einen Chlo-  
rierungsreaktor 16 eingeleitet wird, wird dem Pulver 18 - be-  
zogen auf sein Volumen - etwa dasselbe Volumen an Reduktions-  
mittel, im Ausführungsbeispiel Koks und/oder Aktivkohle 20,  
beigemengt. Die Aktivkohle 20 weist ebenfalls einen mittleren  
Teilchendurchmesser von etwa 150 µm auf. Ein Bereich von 100  
bis 500 µm ist hier sinnvoll. Danach werden das Pulver 18 und  
die Aktivkohle 20 zusammen in den Chlorierungsreaktor 16 ein-  
geführt. In dem Chlorierungsreaktor 16, der beispielsweise  
als Wirbelschichtreaktor ausgeführt ist, werden die in dem  
Pulver 18 enthaltenen festen Metalle und/oder festen Metall-  
oxide unter reduzierender Chloratmosphäre und bei einer Tem-  
peratur von etwa 1000 °C in gasförmige Chlor- und/oder Chlor-

Sauerstoff-Verbindungen umgewandelt. Dem Chlorierungsreaktor 16 kann dabei zusätzlich auch noch Titantrichlorid  $TiCl_3$  und Sauerstoff  $O_2$  zugeführt werden. Bezüglich des Sauerstoffs muß darauf geachtet werden, daß die Zugabe unterstöchiometrisch erfolgt, d. h. es wird ausreichend Sauerstoff zur Bildung von Kohlenmonoxid  $CO$ , aber nicht zur Bildung von Kohlendioxid  $CO_2$  zugegeben. Das im Chlorierungsreaktor 16 bei der Chlorierung entstehende Gasgemisch enthält daher unter anderem folgende Bestandteile: Titantrichlorid  $TiCl_3$ , Titantrichlorid  $TiCl_4$ , Molybdänhexachlorid  $MoCl_6$ , Molybdänoxychlorid  $MoOCl_4$ , Arsenrichlorid  $AsCl_3$ , Arsenpentachlorid  $AsCl_5$ , Siliziumtetrachlorid  $SiCl_4$ , Wolframhexachlorid  $WCl_6$ , Wolframoxychlorid  $WOCl_4$ , Eisendichlorid  $FeCl_2$  und Eisenrichlorid  $FeCl_3$ . Daneben können weitere Bestandteile auftreten.

Dieses Gasgemisch wird anschließend in eine Trenn- und Reinigungsstufe 22 eingeleitet. In der Trenn- und Reinigungsstufe 22 werden die im Gasgemisch enthaltenen Feinstäube 24 aus dem Gasgemisch abgefiltert und deponiert. Durch fraktionierte Destillation werden in der Trenn- und Reinigungsstufe 22 bei Absenkung der Temperatur des Gasgemisches bis auf etwa  $136\text{ }^{\circ}C$  sämtliche Chlor- und Chlor-Sauerstoff-Verbindungen der Elemente Arsen, Cadmium, Kalzium, Eisen, Magnesium, Molybdän, Vanadium und Wolfram von dem bis zu einer Temperatur von  $136,4\text{ }^{\circ}C$  noch gasförmigen Titantrichlorid  $TiCl_4$  getrennt. Lediglich das Arsenrichlorid (Siedepunkt  $131\text{ }^{\circ}C$ ) und das Vanadiumoxychlorid  $VOCl_3$  (Siedepunkt  $126\text{ }^{\circ}C$ ) sind bei dieser Temperatur noch zusammen mit dem Titantrichlorid  $TiCl_4$  im Gasgemisch. Die bis zu dieser Temperatur aus dem Gasgemisch abgeschiedenen Chlor- und/oder Chlor-Sauerstoff-Verbindungen der genannten Metalle werden in an und für sich bekannter Weise in einer Weiterverarbeitungseinrichtung 26 in ihre Oxide umgewandelt. In der Trenn- und Reinigungsstufe 22 wird das Titantrichlorid  $TiCl_4$  destillativ von dem Arsenrichlorid  $AsCl_3$  und dem Vanadiumoxychlorid  $VOCl_3$  abgetrennt, wobei die beiden letztgenannten Verbindungen ebenfalls der Weiterverarbeitungseinrichtung 26 zugeführt werden.



Das auf diese Weise gereinigte Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  wird in einer Verbrennungsstufe 28 bei einer Temperatur von 900 bis 1400 °C mit Sauerstoff zu Titandioxid-Pigment 30 verbrannt. Alternativ kann das Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  auch in einer Knallgasflamme verbrannt werden. Dabei wird das sowohl in der Verbrennungsstufe 28 als auch in der Weiterverarbeitungseinrichtung 26 frei werdende Chlor  $\text{Cl}_2$  in den Chlorierungsreaktor 16 rezirkuliert. Dies ist durch gestrichelte Linien angedeutet.

10

Zusätzlich kann in den Chlorierungsreaktor 16 zur Verstärkung der Reduktionswirkung auch Titan-trichlorid  $\text{TiCl}_3$  eingebracht werden. Hierdurch werden Metallchloride mit hohen Oxidationszahlen, wie z. B.  $\text{VCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{WOCl}_4$  in Metallchloride mit niedrigeren Oxidationszahlen, wie z. B.  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{WCl}_4$ , umgewandelt. Letztere sind aufgrund stärker abweichender Siedepunkte besser vom Titan-tetrachlorid zu trennen.

15

Das mit dem vorstehend erläuterten Verfahren gewonnene Titandioxidpigment 30 weist Spezifikationen auf, die den Ausgangsspezifikationen von handelsüblichem, nach dem Sulfat- oder Chloridprozeß hergestellten Titandioxidpigment entsprechen. Das Titandioxidpigment 30 kann daher auch zur Herstellung neuer  $\text{DeNO}_x$ -Katalysatoren verwendet werden.

25

Figur 2 zeigt schematisch eine zweite Einrichtung 32 zur Rückgewinnung von Bestandteilen verbrauchter  $\text{DeNO}_x$ -Katalysatoren 4, 6, 8. Gegenüber Einrichtung 2 gemäß Figur 1 abgeändert ist bei dieser Einrichtung 32 die Form und Aufbereitung des in den Chlorierungsreaktor 16 eingebrachten katalytischen Materials. Bei dieser Ausgestaltung entfallen die mit relativ hohem verfahrenstechnischen Aufwand durchgeführten Schritte zur Herstellung des Pulvers 18 mit einem sehr genau definierten Korngrößenspektrum in der Vorrichtung 14 zur Körnung.

30

Aufgrund der größeren Härte von Koks gegenüber dem katalytischen Material ist es erheblich einfacher, ein geeignetes Reduktionsmittel auf Kohlenstoffbasis, im Ausführungsbeispiel

35

Petrolkoks 36, mit einem definierten Korngrößenspektrum herzustellen. Vorliegend wird der Petrolkoks 36 in eine Einrichtung 34 eingebracht, in die auch das aus der Mahleinrichtung 12 kommende katalytische Material eingeführt wird. Petrolkoks 36 eignet sich besonders gut als Reduktionsmittel, weil dieser extrem aschearm ist und aufgrund seines geringen Gehalts an flüchtigen Bestandteilen, wie z. B. Schwefel und Wasserstoff, nicht zu einer Salzsäure-Bildung im Chlorierungsreaktor 16 beiträgt. In der Einrichtung 34 wird der mit einer mittleren Korngröße von etwa 200 µm vorliegende Petrolkoks 36 angefeuchtet. Ein sinnvoller Bereich für ein Korngrößenspektrum mit einem mittleren Teilchendurchmesser (einer mittleren Korngröße) liegt zwischen etwa 100 und 500 µm. Daran anschließend wird das aufgemahlene katalytische Material auf der feuchten Oberfläche des Petrolkoks 36 dispergiert und durch einen kurzen Calcinier-Vorgang verfestigt. Im Ausführungsbeispiel erfolgt das Dispergieren durch Mischen des angefeuchteten Petrolkoks 36 mit dem gemahlenen katalytischen Material. Hierbei wird das katalytische Material dann im Bezug zu dem mittleren Teilchendurchmesser, hier Petrolkoks 36, des Reduktionsmittels erheblich feiner aufgemahlen.

Der auf diese Weise modifizierte oder behandelte Petrolkoks 38 wird darauf hin bedarfsweise mit zusätzlichem, für den Chlorierungsprozeß erforderlichen Petrolkoks 36 verschnitten. Der Petrolkoks 36 sowie der modifizierte Petrolkoks 38 werden dann gemeinsam in den Chlorierungsreaktor 16 eingeführt. Die darauf folgende Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise, wie sie bereits zu Figur 1 erläutert worden ist.

Die Rückgewinnung von Bestandteilen verbrauchter DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren 4, 6, 8 unter Durchführung eines Chlorierungsprozesses konnte nur deshalb zu einem qualitativ akzeptalen Endprodukt, nämlich unter anderem dem Titandioxidpigment 30, führen, weil es auf zwei unterschiedliche Arten gelungen ist, die verbrauchten DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren 4, 6, 8, im besonderen das aufgemahlene katalytisch aktive Material selbst, zu Form-

körpern 18, 38 mit definiertem Korngrößenspektrum zu fertigen und damit dem Chlorierungsreaktor 16 in geeigneter Weise zu-  
führbar zu machen. Eine zu unterschiedliche Körnung hätte zur  
Folge, daß zu grobe Partikel den Chlorierungsreaktor 16 ver-  
5 stopfen und zu feine Partikel den Chlorierungsreaktor 16 ver-  
lassen, ohne zuvor mit dem Chlor  $\text{Cl}_2$  reagiert zu haben.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines Katalysators (4, 6, 8), der unter anderem Titandioxid  $\text{TiO}_2$  und  
5 einen oder mehrere der Bestandteile Wolframoxid  $\text{WO}_3$ , Molybdänoxid  $\text{MoO}_3$ , Vanadinpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  und gegebenenfalls betriebsbedingte Verunreinigungen, wie z. B. Arsen, Eisen, Kadmium und andere Schwermetalle sowie deren Verbindungen, enthält, bei dem der Reihe nach
- 10 a) das katalytische Material des Katalysators (4, 6, 8) aufgemahlen und zu einem Pulver (18) mit definiertem Korngrößenpektrum verarbeitet wird,  
b) das so erhaltene Pulver (18) zusammen mit einem Reduktionsmittel (20) unter reduzierenden Bedingungen chloriert  
15 wird,  
c) Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  von anderen Chlor- und/oder Chlor-Sauerstoff-Verbindungen, die in dem bei der Chlorierung entstandenen Gasgemisch enthalten sind, destillativ abgeschieden wird, und  
20 d) das so erhaltene Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Wasserstoff verbrannt wird.
2. Verfahren zur Rückgewinnung von Bestandteilen eines Katalysators (4, 6, 8), der unter anderem Titandioxid  $\text{TiO}_2$  und  
25 einen oder mehrere der Bestandteile Wolframoxid  $\text{WO}_3$ , Molybdänoxid  $\text{MoO}_3$ , Vanadinpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  und gegebenenfalls betriebsbedingte Verunreinigungen, wie z. B. Arsen, Eisen, Kadmium und andere Schwermetalle sowie deren Verbindungen, enthält, bei dem der Reihe nach
- 30 a) das katalytische Material des Katalysators (4, 6, 8) aufgemahlen wird,  
b) das aufgemahlene katalytische Material auf ein Reduktionsmittel (36) mit definiertem Korngrößenpektrum aufgebracht und dort verfestigt wird,  
35 c) das so modifizierte Reduktionsmittel (38) und gegebenenfalls weiteres Reduktionsmittel (20, 36) unter reduzierenden Bedingungen chloriert wird,

d) Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  von anderen Chlor- und/oder Chlor-Sauerstoff-Verbindungen, die in dem bei der Chlorierung entstandenen Gasgemisch enthalten sind, destillativ abgetrennt wird, und

5 e) das so erhaltene Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Wasserstoff verbrannt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel (20, 36)  
10 Aktivkohle und/oder ein ascheärmer Koks verwendet wird, der einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise von 150 bis 200  $\mu\text{m}$ , aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgemahlene katalytische  
15 Material auf das zuvor angefeuchtete Reduktionsmittel (36) aufgebracht und zusammen mit dem Reduktionsmittel (36) calciniert wird.

20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver (18) einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise 150 bis 200  $\mu\text{m}$ , aufweist.

25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Chlorierung in einem Wirbelschichtreaktor (16) bei einer Temperatur von etwa 1000 °C durchgeführt wird.

30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Verbrennung des Titan-tetrachlorids  $\text{TiCl}_4$  mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff und Wasserstoff freigesetzte Chlor  $\text{Cl}_2$  zur Chlorierung eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Reduktionsmittel Ti-  
tantrichlorid  $TiCl_3$  verwendet wird.

- 5 9. Einrichtung (2) zur Durchführung des Verfahrens nach einem  
der Ansprüche 1 und 3 bis 8, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t, daß der Reihe nach
- a) eine Mahlvorrichtung (12) für das katalytische Material  
des aufzuarbeitenden Katalysators (4, 6, 8),
  - 10 b) eine Vorrichtung (14) zur Herstellung eines Pulvers (18)  
mit definiertem Korngrößenspektrum aus dem gemahlenen ka-  
talytischen Material,
  - c) ein Chlorierungsreaktor (16) für das Pulver (18) und ein  
dem Pulver (18) zugegebenes Reduktionsmittel (20, 36),
  - 15 d) eine Trenn- und Reinigungsstufe (22) zur Abtrennung von  
Staub (24) und zur fraktionierten Destillation des im  
Chlorierungsreaktor (16) entstandenen Gasgemisches, und
  - e) eine Verbrennungsstufe (28) für das aus dem Gasgemisch ab-  
geschiedene Titan-tetrachlorid  $TiCl_4$  vorgesehen sind.
- 20
10. Einrichtung (32) zur Durchführung des Verfahrens nach ei-  
nem der Ansprüche 2 bis 8, d a d u r c h g e k e n n - z  
e i c h n e t, daß der Reihe nach
- a) eine Mahlvorrichtung (12) für das katalytische Material  
des aufzuarbeitenden Katalysators (4, 6, 8),
  - 25 b) eine Einrichtung (34) zur Aufbringung des gemahlenen kata-  
lytischen Materials auf ein Reduktionsmittel (20, 36) mit  
definiertem Korngrößenspektrum,
  - c) ein Chlorierungsreaktor (16) für das mit dem katalytischen  
30 Material versehene Reduktionsmittel (36),
  - d) eine Trenn- und Reinigungsstufe (22) zur Abtrennung von  
Staub (24) und zur fraktionierten Destillation des im  
Chlorierungsreaktor (16) entstandenen Gasgemisches, und
  - e) eine Verbrennungsstufe (28) für das aus dem Gasgemisch ab-  
35 geschiedene Titan-tetrachlorid  $TiCl_4$  vorgesehen sind.

1/2

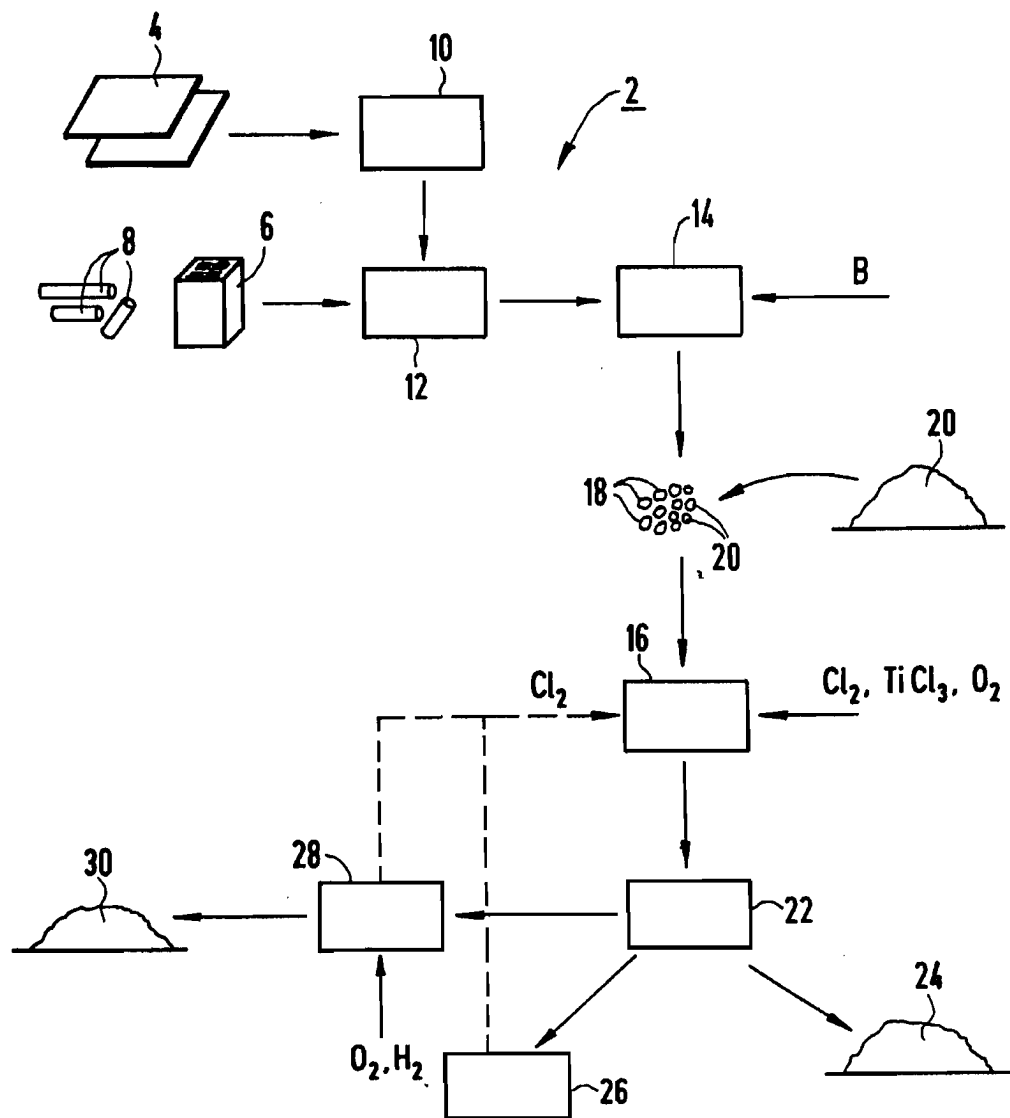


FIG 1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 94/00865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B01J38/42 B01J38/44 B01J21/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J C22B C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 854 972 (G. F. GARRIDO ET AL.) 8 August 1989 ---	
A	EP,A,0 029 699 (SCM CORP.) 3 June 1981 ---	
A	US,A,4 343 775 (J. P. BONSACK) 10 August 1982 ---	
A	FR,A,1 244 072 (NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORP.) 12 September 1960 ---	
A	EP,A,0 317 875 (DEGUSSA AG) 31 May 1989 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 1994

Date of mailing of the international search report

18. 11. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Devisme, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/DE 94/00865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4854972	08-08-89	NONE	
EP-A-0029699	03-06-81	US-A- 4310495	12-01-82
		CA-A- 1152752	30-08-83
		WO-A- 8101404	28-05-81
		US-A- 4329322	11-05-82
		CA-A- 1162745	28-02-84
US-A-4343775	10-08-82	CA-A- 1181595	29-01-85
FR-A-1244072		NONE	
EP-A-0317875	31-05-89	DE-A- 3740289	08-06-89
		AU-A- 2579088	01-06-89
		CA-A- 1325418	21-12-93
		DE-A- 3868385	26-03-92
		JP-A- 1168341	03-07-89
		JP-B- 6053227	20-07-94
		US-A- 4916107	10-04-90

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00865

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 B01J38/42 B01J38/44 B01J21/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 B01J C22B C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 854 972 (G. F. GARRIDO ET AL.) 8. August 1989 ----	
A	EP,A,0 029 699 (SCM CORP.) 3. Juni 1981 ----	
A	US,A,4 343 775 (J. P. BONSACK) 10. August 1982 ----	
A	FR,A,1 244 072 (NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORP.) 12. September 1960 ----	
A	EP,A,0 317 875 (DEGUSSA AG) 31. Mai 1989 -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devisme, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00865

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4854972	08-08-89	KEINE	
EP-A-0029699	03-06-81	US-A- 4310495	12-01-82
		CA-A- 1152752	30-08-83
		WO-A- 8101404	28-05-81
		US-A- 4329322	11-05-82
		CA-A- 1162745	28-02-84
US-A-4343775	10-08-82	CA-A- 1181595	29-01-85
FR-A-1244072		KEINE	
EP-A-0317875	31-05-89	DE-A- 3740289	08-06-89
		AU-A- 2579088	01-06-89
		CA-A- 1325418	21-12-93
		DE-A- 3868385	26-03-92
		JP-A- 1168341	03-07-89
		JP-B- 6053227	20-07-94
		US-A- 4916107	10-04-90